

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-56634

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和64年(1989)3月3日

C 07 C 27/00

3 3 0

8827-4H

B 01 J 23/88

Z-8017-4G

23/89

Z-8017-4G

35/02

3 0 1

A-8017-4G

C 07 C 47/22

H-8018-4H

51/23

57/055

B-7457-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑰ 発明の名称 メチルターシャリーブチルエーテルからメタクロレインおよびメタクリル酸の製法

⑱ 特 願 昭62-210244

⑲ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑳ 発 明 者 絹 見 和 則 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉑ 発 明 者 青 木 幸 雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉒ 発 明 者 和 田 正 大 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉓ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

メチルターシャリーブチルエーテルからメタクロレインおよびメタクリル酸の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒活性物質が下記一般式で示される組成を有し、かつ触媒形状として3.0～10.0mmの外径、長さが外径の0.5～2.0倍でありさらにその縦軸方向に外径の0.1～0.7倍に相当する径を有する貫通孔を有してなるリング状の触媒を使用して、メチルターシャリーブチルエーテルを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化反応せしめることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

Mo (a) W (b) Bi (c) Fe (d) A (e)
B (f) C (g) D (h) O (x)

(ここで Mo はモリブデン、W はタングステン、Bi はビスマス、Fe は鉄、A はニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、B はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、C はリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、亜鉛、ゲルマニウム、ガリウム、ランタン、インジウム、カドミウム、バナジウム、クロム、ウランおよび錒よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、D はシリコン、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素およびO は酸素を表わす。また、a、b、c、d、e、f、g、h および x はそれぞれ Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D および O の原子数を表わし、a = 12 と固定したとき、b = 0～10、c = 0.1～10、d = 0.1～20、e = 2～20、f = 0～10、g = 0～4、h = 0～30 および x は各元素の原子価によって定まる数値をとる。)

ルおよびコバルトよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、B はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、C はリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、亜鉛、ゲルマニウム、ガリウム、ランタン、インジウム、カドミウム、バナジウム、クロム、ウランおよび錒よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、D はシリコン、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素およびO は酸素を表わす。また、a、b、c、d、e、f、g、h および x はそれぞれ Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D および O の原子数を表わし、a = 12 と固定したとき、b = 0～10、c = 0.1～10、d = 0.1～20、e = 2～20、f = 0～10、g = 0～4、h = 0～30 および x は各元素の原子価によって定まる数値をとる。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はメチルターシャリーブチルエーテル(以下MTBEとする。)を出発原料とし、これをモリブデン、鉄、ビスマスさらにコバルトおよび/またはニッケルを含みかつ特定のリング状の形状を有してなる酸化触媒の存在下分子状酸素含有ガスと接触気相酸化反応せしめ工業的に有利にメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法に関する。

(従来の技術)

接触気相酸化反応によりメタクロレインを製造する際に、出発原料としてイソブチレンあるいはターシャリーブタノールを使用する場合は、従来から触媒についても、プロセスについても多数提案されている。

イソブチレン或はターシャリーブタノールは、一般にはナフサクラッキング工程で副生してくる炭素数4個の留分からブタジエンを

取り除いたいわゆるスベントC₄留分から硫酸法、水添法、或はメタノールとの反応によるMTBEを一旦経由する方法等で分離取得されている。一方、この内でMTBEは現在ガソリン改質剤として大量に使用されているものであるが、このMTBEをもう一度イソブチレンに変換せずに直接に接触気相酸化反応せしめてメタクロレイン或はメタクリル酸に変換できるプロセスを開発できれば、経済上有利となろう。

しかし、このMTBEを原料とするメタクロレイン或はメタクリル酸を製造する方法に関する文献は少なく、例えば特開昭53-18508号公報が挙げられる程度である。この公報明細書によれば、鉄、ビスマス、モリブデンを主成分とし、これにニッケル、コバルト、マグネシウム、亜鉛、マンガン、カドミウム、カルシウムの内少なくとも1種は必須成分として含み、さらにアルカリ金属、バリウム、ストロンチウム、タリウム、インジウム、銀、銅またはその混合物、或はリン、アンチモン、ゲルマニウム、クロム、トリウム、ス

ズ、ニオブ、プラセオジウム、タングステン、ホウ素、ジルコニウム、セリウム、ヒ素またはその混合物を任意成分として含有する触媒の存在でターシャリーブチルアルコール、アルキル基を1~4個の炭素数を含んでいるアルキルターシャリーブチルエーテル、イソブチレン二量体および(または)イソブチレン三量体とイソブチレンの混合物からなる群から選ばれるターシャリーブチル含有化合物を酸化することを特徴とするメタクロレインの製法が開示されている。

この公報明細書によれば、メタクロレインの単流収率は73%でイソブチレンの単流収率4%である。しかし、この収率では現在実用化されているイソブチレン或はターシャリーブタノール原料の場合に比べて工業触媒として満足できるものではない。

(発明が解決しようとする問題点)

出発原料としてMTBEを使用する場合にそのまま直接にメチルメタクリレートに変換できれば

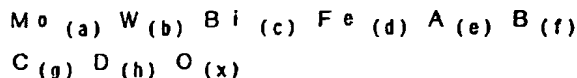
きわめて好ましいが、触媒がモリブデン、鉄、ビスマス系のものを用いる場合、反応生成物の大半はメタクロレインでとまり、それ以上の反応は進まない傾向がある。それと同時にメタノールが副生してくるが、これはメタクロレインやメタクリル酸の分離精製工程に於ては好ましくない化合物であり、さらに同時に副生する酢酸、マレイン酸、その他多種の酸と反応してエステル化合物が生成することも、この方法の企業化を妨げる大きな要因ともなっている。

(問題を解決しようとするための手段)

上記の様にMTBEの分解で生成するメタノールはできるだけ少なくする必要がある。本発明者は副生メタノールは触媒上で燃焼させて熱回収する方法が有利と考えて、更には触媒上でメタノールを極力燃焼させるためには発熱による触媒への熱負荷をできるだけ緩和する方向で鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の如くに特定される。

触媒活性物質が下記一般式で示される組成を有し、かつ触媒形状として3.0～10.0mmの外径、長さが外径の0.5～2.0倍でありさらにその縦軸方向に外径の0.1～0.7倍に相当する径を有する貫通孔を有してなるリング状の触媒を使用して、メチルターシャリーブチルエーテルを分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化反応せしめることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。



(ここでMoはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、亜鉛、ゲルマニウム、ガリウム、ランタン、インジウム、カドミウム、バナジウム、クロム、

ウランおよび錳よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素およびOは酸素を表わす。また、a、b、c、d、e、f、g、hおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表わし、a=12と固定したとき、b=0～10、c=0.1～10、d=0.1～20、e=2～20、f=0～10、g=0～4、h=0～30およびxは各元素の原子価によって定まる数値をとる。)

本発明の方法によるMTBEから直接にメタクロレイン及びメタクリル酸を、高収率で且つ長期にわたりしかもメタノールなどの副生を極力抑えつつ製造可能ならしめた理由は、上記酸化物触媒組成もさることながら触媒の形状をリング状にしたことが大きく貢献している。さらに、具体的にその効果を示すと以下の如くである。

(1) 触媒の形状をリング状にしたことにより触媒

の幾何表面積が増大し、それにつれてMTBEの転化率が増大しかつ触媒細孔内で生成したメタクロレインの細孔内拡散が脱離、拡散時の通路の短縮とあいまって、球状や円柱状のものに比べてすみやかになり逐次反応である酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への反応が低下したこと。

(2) 触媒層中での圧力損失が減少しブローの動力費を低減することが可能。

(3) 反応が発熱的であるために起こる局所異常高温帯の温度を低下させることができること。より具体的にはリング状触媒にすることによる除熱効果の増大とホットスポットの温度が低下し、その結果反応中に触媒成分の一つであるモリブデンの飛散が原因で起こる圧力損失の上昇率と性能の劣化が小さくなり触媒の寿命をのばす結果となったこと。

本発明にかかる触媒は公知の方法により調製される。たとえば触媒組成物を沈澱法、混練法など

により粉体もしくは粘土状にまで固形化し、これに必要に応じてカーボンブラック、ステアリン酸、デンプン、ポリアクリル酸、鉱油、ステンレス粉体、ウイスカ、ガラスセシイ、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、更に水などを少量加えて旋削機や押し出し成形機などでリング状成型したり、又は本発明の特定された形状に入るものであれば成型担体に触媒成分のスラリーを例えば吹き付け法により付着せしめて、乾燥後400～700℃の温度、空気流通下ないし窒素気流中焼成して触媒がえられる。

本発明にかかる触媒酸化物の原料は上述の如く調製工程において酸化物の形に分解され得る化合物が推奨される。たとえば硝酸塩、アンモニウム塩、有機酸塩、水酸化物、酸化物、金属酸、金属酸アンモニウム塩などである。

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのうちから選ばれる。アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロン

チウムのうちから選ばれる。

本発明による接触気相酸化反応は原料ガス組成として2～10容積%のMTBE、3～20容積%の分子状酸素、0～60容積%の水蒸気および20～80容積%の不活性ガス例えば窒素、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどからなる混合ガスを前記のようにして調製された触媒上250～450℃の温度範囲および常圧～10気圧の圧力下、空間速度300～5000 hr⁻¹(STP)で導入することによって遂行される。分子状酸素源には純粋酸素でも空気を用いても可能であり、MTBEは純粋なものでなくともよく例えばガソリン改質剤として使用される純度のものでもよい。

次に実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本明細書における転化率、選択率および単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

液に上記2つの硝酸塩水溶液の混合物を添加混合し、次いで硝酸セシウム39gを100mlの水に溶解した水溶液、さらに20重量%濃度のシリカゾル203gを順次添加混合した。かくして得られた懸濁液を加熱攪拌後蒸発乾固せしめたのち、外径5.0mm、長さ5.5mm、貫通孔内径2.0mmφに成形し空気流通下500℃で6時間焼成した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比でMo_{0.2}W_{0.5}Co_{0.7}Bi₁Fe₁Si_{1.35}Cs_{0.4}であった。

こうして得られた触媒1500mlを直径25.4mmφの鋼鉄製反応管に充填し、MTBE5容積%、酸素13容積%、水蒸気5容積%および窒素77容積%からなる組成の混合ガスを導入し、反応温度360℃、SV=1000hr⁻¹(STP)で反応を遂行した。反応中の圧力損失、ΔT(反応温度とホットスポットの温度差)および収率を表-1に示す。

尚、表の生成物以外にメチルメタクリレート0.5モル%、イソブチレン1.5モル%、メタノー

転化率(X) =

$$\frac{\text{反応したMTBEのモル数}}{\text{供給したMTBEのモル数}} \times 100$$

有効成分選択率(X) =

$$\frac{\text{生成した有効成分のモル数}}{\text{反応したMTBEのモル数}} \times 100$$

有効成分単流収率(X) =

$$\frac{\text{生成した有効成分のモル数}}{\text{供給したMTBEのモル数}} \times 100$$

実施例 1

水1000mlに硝酸コバルト1019gおよび硝酸第2鉄202gを溶解させた。また、硝酸ビスマス243gを濃硝酸30mlと水120mlの硝酸水溶液に溶解させた。これとは別に水3000mlを加熱攪拌しつつその中にパラモリブデン酸アンモニウム1059g、パラタングステン酸アンモニウム265gをそれぞれ混合溶解し、この溶

液はトレース(0.1%以下)であった。その他二酸化炭素及び一酸化炭素、酢酸、アセトン、アセトアルデヒド等が確認された。

さらに、反応を4000時間経過後のテスト結果を表-1に示す。

4000時間の間に反応温度は5℃上昇させる必要があった。しかし、4000時間経過した時点で反応を停止し、少量のスチームを含む空気流通下で350℃にて3時間熱処理し、反応を再開したところ反応性能は全くスタート時の数値に回復した。

実施例 2

実施例1の触媒懸濁液調製において、硝酸コバルトの添加から、20重量%濃度のシリカゾルの添加混合までは同一とした。かくして得られた懸濁液を80℃で3時間熱成を行った。

別に外径8mmφ、長さ8.8mm、貫通孔内径4mmφにあらかじめ成形されたα-アルミナ担体に熱風気流中の吹きつけ方法で上記熱成懸濁液を付着

させたのち乾燥し、空気流通下500℃で6時間焼成した。

出来あがり触媒の寸法は外径平均9.5mmφ、長さ平均10.5mm、貫通孔内径平均2mmφであった。こうして得られた触媒を実施例1に従って反応に供した。ただし反応温度は370℃とした。

実施例3および4

実施例3としては、実施例1において外径3mmφ、長さ3.3mm、貫通孔内径1mmφにした以外は実施例1におけると同様の触媒を調製し、同様の反応を行った。

実施例4としては、実施例1において外径8mmφ、長さ8.8mm、貫通孔内径を4mmφにした以外は実施例1におけると同様の触媒を調製し、同様の反応を行った。いずれも反応中の圧力損失、ΔTおよび収率を表-1に示す。

比較例 1

実施例1の触媒で外径5.0mmφ、長さ5.5mmの

ラタングステン酸アンモニウム133gをそれぞれ混合溶解し、この溶液に上記2つの硝酸塩水溶液の混合物を滴下混合し、次いで硝酸セシウム19.5g、水酸化カリウム2.8g、硝酸ナトリウム4.2gを100mlの水に溶解した水溶液、さらに20重量%濃度のシリカゾル203gを順次添加混合した。かくして得られた懸濁液を加熱攪拌後蒸発乾固せしめたのち、外径5mmφ、長さ5.5mm、貫通孔内径2.0mmφに成形し、空気流通下500℃で6時間焼成した。この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比でMo₁₂W₁Co₆Ni₁Fe₁Si_{1.35}Cs_{0.2}Na_{0.1}K_{0.1}であった。こうして得られた触媒1500mlを直径25.4mmφの鋼鉄製反応管に充填し、MTBE 5容量%、酸素13容量%、水蒸気5容量%、プロパン20容量%、炭酸ガス20容量%、窒素37容量%からなる組成の混合ガスを導入し、反応温度360℃、SV=1000hr⁻¹(STP)で反応を実施した。反応中の圧力損失、ΔTおよびメタクロレイン、メタクリル酸の収率を表-1に示

円柱状に成形し、実施例1におけると全く同様にMTBEの反応を行った。反応中の圧力損失、ΔTおよび収率を表-1に示す。この場合ΔTが高いためにメタクロレインへの選択率は低く且つ反応生成ガス中にメタノールがMTBEからの分解メタノールの15%分として確認された。又、4000時間反応後の触媒性能を合せて表-1に示す。この場合4000時間の反応の間に反応温度は15℃引き上げる必要があった。又、反応生成ガス中にメタノールはMTBEからの分解メタノールの18%分として確認され、メタノールの燃焼性能はさらに悪化していた。

実施例 5

水1000mlに硝酸コバルト873.4g、硝酸ニッケル145.4g、硝酸第2鉄202gを溶解させた。また硝酸ビスマス243gを濃硝酸30mlと水120mlとの硝酸水溶液に溶解させた。これとは別に水3000mlを加熱攪拌しつつその中にパラモリブデン酸アンモニウム1059g、バ

す。

実施例 6

実施例1に於て硝酸セシウムの代りに炭酸ルビジウム11.6gと硝酸タリウム26.6gを用いた以外は全く実施例1に従って触媒を調製し且つ反応テストに供した。結果を表-1に示す。酸素原子を除く触媒酸化物の組成は原子比でMo₁₂W₂Co₇Bi₁Fe₁Si_{1.35}Rb_{0.2}Tl_{0.2}であった。

実施例 7

水1000mlに硝酸コバルト1019g、硝酸ニッケル145.4g、硝酸第2鉄808gを溶解させた。また硝酸ビスマス364.5gを濃硝酸45mlと水180mlとの硝酸水溶液に溶解させた。これとは別に水3000mlを加熱攪拌しつつその中にパラモリブデン酸アンモニウム1059gを溶解し、更に硝酸第1セリウム43.4gを加え、この溶液に上記2つの硝酸塩の水溶液の混合物を

滴下混合し、次いで硝酸マグネシウム25.6gを100ccの水に溶解した水溶液、さらに二酸化チタン39.9gを順次添加混合した。かくして得られた懸濁液を加熱攪拌後蒸発乾固せしめたのち、外径5mmφ、長さ5.5mm、貫通孔内径2.0mmφに形成し、空気流通下500℃で6時間焼成した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比で $\text{Mo}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{1.1}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{4}\text{Ti}_{1.0}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}$ であった。MTBEの酸化反応は実施例1に従った。反応結果は表-1に示す。

実施例 8

実施例7に於て、硝酸マグネシウムの代りに硝酸カルシウム23.6g、硝酸ストロンチウム10.6gを用いた。又、硝酸第1セリウムの代りに酸化スズ7.5g、三酸化アンチモン7.3gを用いた。更に二酸化チタンの代りに酸化ジルコニア61.6gを使用した。それ以外は実施例7に従い且つ反応テストも実施例7に従った。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比

た原子比で $\text{Mo}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Bi}_{1.0}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Be}_{0.1}\text{Al}_{1.0}$ であった。MTBEの反応は実施例1に従って実施した。その結果は表-1に示す。

実施例 10

実施例9に於て、メタバナジン酸アンモニウムの代りにオルトリン酸4.9gと二酸化テルル8.0gを使用した以外は実施例9と同様の方法で触媒を調製した。この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比で $\text{Mo}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{1.5}\text{Bi}_{1.0}\text{P}_{0.1}\text{Te}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Be}_{0.1}\text{Al}_{1.0}$ であった。MTBEの反応は実施例1に従って実施した。その結果は表-1に示す。

実施例 11

水1000ccに硝酸コバルト1019g、硝酸第2鉄202gを溶解させた。また硝酸ビスマス243gを濃硝酸30ccと水120ccとの硝酸水溶液に溶解させた。これとは別に水3000ccを

で $\text{Mo}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{1.1}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{4}\text{Zr}_{1.0}\text{Sn}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}$ であった。結果は表-1に示す。

実施例 9

水1000ccに硝酸コバルト1019g、硝酸第2鉄303gを溶解させた。また硝酸ビスマス243gを濃硝酸30ccと水120ccとの硝酸水溶液に溶解させた。これとは別に水3000ccを加熱攪拌しつつその中にパラモリブデン酸アンモニウム1059gを溶解し、更にメタバナジン酸アンモニウム11.7g、重クロム酸アンモニウム6.3gを加え、この溶液に上記2つの硝酸塩の水溶液の混合物を滴下混合し、次いで硝酸バリウム13.1g、酸化ベリリウム1.2gを加え、さらに硝酸アルミニウム187.6gを順次添加混合した。かくして得られた懸濁液を加熱攪拌後蒸発乾固せしめたのち、外径5mmφ、長さ5.5mm、貫通孔内径2.0mmφに成形し空気流通下500℃で6時間焼成した。この触媒酸化物の組成は酸素を除い

加熱攪拌しつつその中にパラモリブデン酸アンモニウム1059g、パラタングステン酸アンモニウム265gをそれぞれ混入溶解し、この溶液に上記2つの硝酸塩水溶液の混合物を滴下混合し、次いで硝酸セシウム39g、硝酸鉛16.6g、硝酸亜鉛14.9gを150ccの水に溶解した水溶液、更に五酸化ニオブ13.3gを加え最後に20重量%濃度のシリカゾル203gを添加混合した。かくして得られた懸濁液を加熱攪拌後蒸発乾固せしめたのち、外径5.0mmφ、長さ5.5mm、貫通孔内径2.0mmφに成形し空気流通下500℃で6時間焼成した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比で $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_{1}\text{Si}_{1.35}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Cs}_{0.4}$ であった。MTBEの反応は実施例1と同様に行った。その反応結果を表-1に示す。

実施例 12

実施例11に於て、硝酸鉛の代りに硝酸マンガ

ン28.7g、硝酸亜鉛の代りに硝酸銀8.5gを使用した。又、五酸化ニオブの代りに酸化ゲルマニウム5.2gを使用し、それ以外は実施例11と同様の方法で触媒を調製した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比でMo₂W_{0.5}Co₇Bi₁Fe₁Si_{1.35}Mn_{0.2}Ag_{0.1}Ge_{0.1}Cs_{0.4}であった。MTBEの反応は実施例1と同様に行った。その反応結果を表-1に示す。

実施例 13

実施例11に於て、硝酸鉛の代りに硝酸カドミウム15.4g、硝酸亜鉛の代りに硝酸インジウム3.0gを使用した。五酸化ニオブの代りに硝酸ウラニル25.1gを使用し、それ以外は実施例11の方法に従って触媒を調製した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比でMo₂W_{0.5}Co₇Bi₁Fe₁Si_{1.35}Cd_{0.1}In_{0.1}U_{0.1}Cs_{0.4}であった。MTBEの反応は実施例1に従って実施した。その反

応結果を表-1に示す。

実施例 14

実施例11に於て、硝酸鉛は使用せず、硝酸亜鉛の代りに硝酸ランタン3.6gを使用した。更に五酸化ニオブの代りに酸化ガリウム4.7gを使用した以外は、実施例11と同様の方法に従って触媒を調製した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比でMo₂W_{0.5}Co₇Bi₁Fe₁Si_{1.35}Ga_{0.1}La_{0.1}Cs_{0.4}であった。MTBEの反応は実施例1と同様に行った。その反応結果を表-1に示す。

表 - 1

実施例・比較例	MTBE 転化率 (%)	選 択 率 (%)		単流収率 (%)		Δ T (℃)	圧力損失 (mmHg)	備 考
		メタクロ レイン	メタク リル酸	メタクロ レイン	メタク リル酸			
実施例1	98.0	81.6	4.5	80.0	4.4	75	90	4000時間後
"	97.5	82.5	4.0	80.4	3.9	73	92	
" 2	98.3	83.0	4.0	81.6	4.0	70	90	
" 3	99.7	78.6	6.3	78.4	6.3	82	125	
" 4	95.4	79.2	5.1	75.5	4.8	64	51	4000時間後
比較例1	97.6	75.1	4.5	73.3	4.4	87	115	
"	92.1	74.6	4.2	68.7	3.9	84	120	
実施例5	99.2	77.6	5.0	77.0	5.0	70	87	
" 6	97.6	78.2	5.1	76.3	5.0	77	92	
" 7	97.0	79.3	4.2	76.9	4.1	76	90	
" 8	98.1	77.1	5.0	75.6	4.9	75	90	
" 9	99.3	78.6	4.0	78.0	4.0	76	92	
" 10	97.9	77.9	4.6	76.3	4.5	72	87	
" 11	98.5	81.0	4.2	79.8	4.1	71	91	
" 12	98.0	80.1	4.5	78.5	4.4	72	90	
" 13	97.2	80.2	3.6	77.9	3.5	70	93	
" 14	97.8	80.6	4.2	78.8	4.1	74	90	

